

# METHOD FOR DIRECT REDUCTION OF MATERIALS CONTAINING IRON OXIDE

**Patent number:** WO0131069

**Publication date:** 2001-05-03

**Inventor:** MILIONIS KONSTANTIN (AT); ROSSMANN  
GOTTFRIED (AT)

**Applicant:** VOEST ALPINE IND ANLAGEN (AT); MILIONIS KONSTANTIN (AT); ROSSMANN GOTTFRIED (AT)

**Classification:**

- international: C21B13/00; C21B13/00; (IPC1-7): C21B13/00

**- european:** C21B13/00B

**Application number: WO2000EP09726 20001005**

Priority number(s): AT19990001816 19991028

**Also published as:**



EP1224335 (A1)

MXPA02004227 (A)

CA2388847 (A1)

**Cited documents:**



DE19637180

US4325731

GB1365744

US3305312

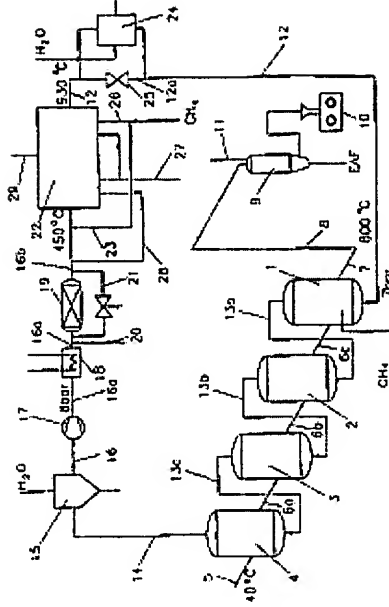
EP0916739

more ^ ^

**Report a data error here**

## Abstract of WO0131069

The invention relates to a method for direct reduction of materials containing iron oxide using a reduction gas containing CO and H<sub>2</sub> in at least one fluidized bed reduction zone, whereby the used reduction gas containing CO<sub>2</sub> coming out of the at least one fluidized bed reduction zone is recirculated and a fresh reduction gas is produced by CO<sub>2</sub> reforming of the used reduction gas and a gas containing methane, especially natural gas. CO<sub>2</sub> reforming and direct reduction are carried out at a pressure of at least 4 bar overpressure in order to substantially prevent carbon formation and deposition and in order to keep the size of the reactor receiving the reduction zone small, whereby the reduction zone is exposed to an amount of reduction gas complying with metallurgical requirements.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**WO 01/31069 A1**



— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

(57) **Zusammenfassung:** Bei einem Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhaltigen Materials mittels eines CO- und H<sub>2</sub>-haltigen Reduktionsgases in mindestens einer Wirbelschicht-Reduktionszone, wobei aus der mindestens einen Wirbelschicht-Reduktionszone austretendes CO<sub>2</sub>-haltiges verbrauchtes Reduktionsgas rezirkuliert wird und frisches Reduktionsgas durch CO<sub>2</sub>-Reformieren des verbrauchten Reduktionsgases und eines methanhaltigen Gases, insbesondere Erdgas, hergestellt wird, wird die CO<sub>2</sub>-Reformierung und die Direktreduktion bei einem Druck von mindestens 4 bar Überdruck durchgeführt, um eine Kohlenstoffbildung und Ablagerung möglichst weitgehend zu vermeiden und um die Baugröße eines die Reduktionszone aufnehmenden Reaktors klein zu halten, wobei jedoch die Reduktionszone von einer den metallurgischen Erfordernissen genügenden Reduktionsgasmenge durchgesetzt wird.

### Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhaltigen Materials

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhaltigen Materials mittels eines CO- und H<sub>2</sub>-haltigen Reduktionsgases in mindestens einer Wirbelschicht-Reduktionszone, wobei aus der mindestens einen Wirbelschicht-Reduktionszone austretendes CO<sub>2</sub>-haltiges verbrauchtes Reduktionsgas rezirkuliert wird und frisches Reduktionsgas durch CO<sub>2</sub>-Reformieren des verbrauchten Reduktionsgases und eines methanhaltigen Gases, insbesondere Erdgas, hergestellt wird, sowie eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der US-A-5 082 251, sind Verfahren bekannt, bei denen CO- und H<sub>2</sub>-haltiges Reduktionsgas durch sogenanntes Dampfreformieren von methanhaltigem Gas und Wasserdampf hergestellt wird, wobei die Dampfreformierung bei hohen Drücken und hohen Temperaturen durchgeführt wird und wobei Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf mittels Nickelkatalysatoren gemäß der folgenden Reaktion zu CO und H<sub>2</sub> umgewandelt werden:

Dampfreformierungs-Reaktion:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$

In einer der Dampfreformierung nachgeordneten CO-Shift-Reaktion wird das beim Reformieren gebildete CO sodann gemäß folgender Gleichung zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgewandelt:

CO-Shift-Reaktion:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Üblicherweise muß das CO<sub>2</sub> sodann aus dem reformierten Gas entfernt werden und das von CO<sub>2</sub> befreite Gas einer Aufheizung unterzogen werden.

Hingegen wird beim CO<sub>2</sub>-Reformieren, welches beispielsweise aus der DE-A-196 37 180 und der DE-A-195 17 766 bekannt ist, nicht nur Wasserdampf, sondern auch CO<sub>2</sub> nach der Gleichung:

CO<sub>2</sub>-Reformierungs-Reaktion:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$

umgesetzt. Der Vorteil der CO<sub>2</sub>-Reformierung liegt darin, daß keine CO<sub>2</sub>-Entfernung und keine nachfolgende Erhitzung des Reduktionsgases auf die gewünschte Reduktionstemperatur erforderlich sind.

Aus der DE-A-196 37 180 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Eisenoxidfeinteilchen in einem Sprudelbett und einem diesem nachgeschalteten Blasenbett mittels eines CO- und H<sub>2</sub>-haltigen Reduktionsgases reduziert werden, wobei das Reduktionsgas aus dem verbrauchten, CO-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-haltigen Reduktionsgas mittels CO<sub>2</sub>-Reformierung hergestellt wird. Die Reformierung und die Direktreduktion laufen bei niedrigen Drücken von 1,6 bis 2,4 bar ab.

Aus der DE-A-195 17 766 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Eisenoxidfeinteilchen in mehreren in Serie geschalteten zirkulierenden Wirbelschichten ebenfalls mittels eines CO- und H<sub>2</sub>-haltigen Reduktionsgases reduziert werden, wobei frisches Reduktionsgas ebenso wie gemäß der DE-A-196 37 180 aus dem verbrauchten, CO-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-haltigen Reduktionsgas durch CO<sub>2</sub>-Reformierung hergestellt wird.

Aus der US-A-4 348 226 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Abgas aus einem Reduktionsschachtofen mit Erdgas gemischt wird und das Gasgemisch in einem beheizten Reformier reformiert wird, und bei dem dem reformierten Gas weiteres Erdgas zugemischt wird und das hierbei gebildete Gasgemisch in einem nicht beheizten Reaktor einer endothermen Reformierungsreaktion unterzogen wird, wobei frisches Reduktionsgas für den Reduktionsschachtofen gebildet wird. In der zweiten endothermen Reformierungsreaktion wird die fühlbare Wärme des im beheizten Reformier reformierten Gases genutzt und die gewünschte Reduktionsgastemperatur eingestellt.

Es ist bekannt, daß die CO<sub>2</sub>-Reformierung günstiger bei niedrigeren Drücken abläuft und daß die Reformier-Rohre bei niedrigen Drücken dünner ausgebildet sein können und damit billiger sind.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhaltigen Materials zu schaffen, bei dem CO- und H<sub>2</sub>-haltiges Reduktionsgas durch CO<sub>2</sub>-Reformieren von einem methanhaltigen Gas, insbesondere Erdgas, und verbrauchtem Reduktionsgas herstellbar ist, wobei jedoch die Nachteile der bekannten, einen CO<sub>2</sub>-Reformier einsetzenden Verfahren, wie Kohlenstoffbildung, Ablagerung, große Reaktordurchmesser, etc., vermieden werden sollen. Die Baugröße eines die Reduktionszone aufnehmenden Reaktors soll klein gehalten werden, gleichzeitig soll jedoch eine den metallurgischen Erfordernissen genügende Reduktionsgasmenge die Reduktionszone durchsetzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die CO<sub>2</sub>-Reformierung und die Direktreduktion bei hohem Druck, vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 4 bar Überdruck (5 bar absolut), insbesondere bei einem Druck von etwa 7 bar Überdruck, durchgeführt wird. Der technisch sinnvolle Bereich für den Druck liegt bei einem Verfahren dieser Art bei 6 bis 8 bar Überdruck; die Druckobergrenze bei 15 bar Überdruck

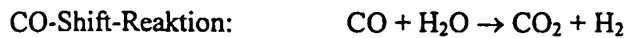
Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß hierdurch viele sich auf das Reduktionsverfahren störend auswirkende Faktoren, wie Kohlenstoffbildung und Ablagerungen, in der Wirbelschicht-Reduktionszone vermieden werden können.

Darüber hinaus wird für die Reduktion ein den metallurgischen Erfordernissen genügendes, ausreichend hohes Gasangebot pro Volumen des Reduktionsreaktors zur Verfügung gestellt, so daß die die Wirbelschicht-Reduktionszonen aufnehmenden Reaktoren kleiner bemessen werden können. Trotzdem ist ein ausreichender Gasdurchsatz gewährleistet. Zudem ist das Reduktionspotential des Reduktionsgases höher.

Weiters kann vorteilhaft bei der Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Material hergestellter Eisenschwamm durch pneumatische Förderung mittels des Reduktionsgases einer Brikettierung zugeführt werden, so daß eine der Brikettierung dienende Brikettiereinrichtung neben einer der Direktreduktion dienenden Direktreduktionsvorrichtung angeordnet werden kann, wodurch die Bauhöhe der Gesamtanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geringgehalten werden kann.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß das im verbrauchten Reduktionsgas vorhandene CO<sub>2</sub> nicht entfernt werden muß, sondern direkt zur Herstellung frischen Reduktionsgases genutzt wird. Im Vergleich zu bekannten Direktreduktionsverfahren, beispielsweise gemäß der eingangs erwähnten US-A-5 082 251, bei denen das Reduktionsgas durch Dampfreformieren hergestellt wird, wobei der Dampfreformer nicht in den Reduktionsgaskreislauf geschaltet ist, wird durch Schaltung des CO<sub>2</sub>-Reformers in den Reduktionsgaskreislauf ein geringerer spezifischer Reduktionsgasfluß für die Direktreduktion benötigt, wobei unter dem spezifischen Reduktionsgasfluß der Fluß an frisch zugeführtem Reduktionsgas bezogen auf das zu reduzierende Material verstanden wird.

Vorzugsweise wird das verbrauchte Reduktionsgas zumindest teilweise vor dem Reformieren einer CO-Shift-Reaktion unterzogen. Hierdurch wird das CO mittels Wasserdampf gemäß der Gleichung:



zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  umgewandelt. Der CO-Anteil des dem Reformier zugeführten Gases wird hierbei vorteilhaft minimiert, und das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis eingestellt.

Infolge eines hohen CO-Gehalts im Reduktionsgas, insbesondere, wenn schon das zu reformierende Gas CO-hältig ist, können in metallischen Anlagenteilen Probleme durch "metal dusting", worunter eine Zerstörung der metallischen Anlagenteile durch CO verstanden wird, auftreten. Wird das zu reformierende Gas, falls CO-hältig, einer CO-Shift-Reaktion unterzogen, so kann "metal dusting" weitgehend vermieden werden.

Ist der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des  $\text{CO}_2$ - und CO-hältigen Gases für eine CO-Shift-Reaktion nicht hoch genug, so wird der CO-Shift-Reaktion vorteilhaft Dampf zugegeben.

Infolge der "once through"-Operation, worunter die Schaltung des Reformers direkt in den Reduktionsgaskreislauf verstanden wird und wobei zwischen dem Reformier und einem die Wirbelschicht-Reduktionszone aufnehmenden Reduktionsreaktor keine Einrichtungen vorgesehen sind, die auf die Temperatur und die Zusammensetzung des Reduktionsgases wesentlichen Einfluß nehmen, gibt es weniger Möglichkeiten zur Einstellung der Reduktionsgasqualität als bei Schaltung des Reformers außerhalb des Reduktionsgaskreislaufes. Gemäß der WO-A-96 00304, aus der ebenso wie aus der US-A-5 082 251 ein Direktreduktionsverfahren unter Einsatz eines außerhalb des Reduktionsgaskreislaufes geschalteten Dampfreformers bekannt ist, ergeben sich beispielsweise Möglichkeiten zur Einstellung der Reduktionsgasqualität durch eine Änderung der Fahrweise des Reformers, durch eine Änderung des Auswaschungsgrades von  $\text{CO}_2$  aus dem reformierten Gas und/oder verbrauchten Reduktionsgas, etc.

Mit Hilfe der gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehenen CO-Shift-Reaktion lassen sich auch bei einer "once through"-Operation die für das Reformieren und die Direktreduktion benötigten Gasverhältnisse je nach Bedarf einstellen, d.h. das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis kann variiert werden bzw. der CO-Gehalt entsprechend den Erfordernissen reduziert werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das verbrauchte Reduktionsgas vor dem Reformieren verdichtet, vorzugsweise auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck.

Vorzugsweise wird die Abwärme des Reformierens zur Vorwärmung von Luft, H<sub>2</sub>O, Erdgas etc. genutzt.

Vorteilhaft wird das verbrauchte Reduktionsgas vor der CO-Shift-Reaktion verdichtet, vorzugsweise auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck.

Zweckmäßig wird das verbrauchte Reduktionsgas vor dem Reformieren und vor der gegebenenfalls vorgesehenen CO-Shift-Reaktion erhitzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiters eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, mit mindestens einem eine Wirbelschicht-Reduktionszone aufnehmenden Wirbelschichtreaktor, einer Zuleitung für ein CO- und H<sub>2</sub>-haltiges Reduktionsgas zum Wirbelschichtreaktor und einer Gasableitung für verbrauchtes Reduktionsgas, die vom Wirbelschichtreaktor zu einem CO<sub>2</sub>-Reformer zur Herstellung des CO- und H<sub>2</sub>-haltigen Reduktionsgases aus einem methanhaltigen Gas, insbesondere Erdgas, und dem verbrauchten Reduktionsgas führt, wobei der CO<sub>2</sub>-Reformer mit dem Wirbelschichtreaktor über die Zuleitung leitungsmäßig verbunden ist.

Diese Anlage ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß eine VerdichtungsVorrichtung zum Verdichten des dem Wirbelschichtreaktor zugeführten Gases auf einen hohen Druck, vorzugsweise auf einen Druck von mindestens 5 bar Überdruck, insbesondere auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck, leitungsmäßig vor dem CO<sub>2</sub>-Reformer vorgesehen ist.

Vorzugsweise ist vor den CO<sub>2</sub>-Reformer für verbrauchtes Reduktionsgas ein CO-Shiftreaktor vorgesehen. Die Zuleitung für Wasserdampf kann hierbei vor dem CO-Shiftreaktor in eine Zuleitung für das CO<sub>2</sub>- und gegebenenfalls CO-haltige Gas und/oder in den CO-Shiftreaktor selbst einmünden.

Gemäß einer noch weiters bevorzugten Ausführungsform ist die VerdichtungsVorrichtung zum Verdichten des verbrauchten Reduktionsgases vor dem CO-Shiftreaktor vorgesehen.

Bevorzugt sind bei der erfindungsgemäßen Anlage mindestens drei und insbesondere bevorzugt vier in Serie hintereinandergeschaltete Wirbelschichtreaktoren vorgesehen.



Für eine genaue Einstellung der chemischen Zusammensetzung des Reduktionsgases bei bester Effizienz des CO<sub>2</sub>-Reformers ist zweckmäßig der CO-Shiftreaktor mittels einer Bypassleitung für das verbrauchte Reduktionsgas umgehbar.

Vorteilhaft mündet eine ein CH<sub>4</sub>-haltiges Gas, insbesondere Erdgas, zuführende Leitung in die verbrauchtes Reduktionsgas dem CO<sub>2</sub>-Reformer zuführende Gasleitung.

Die erfindungsgemäße Anlage ist zweckmäßig gekennzeichnet durch eine Aufheizeinrichtung für das gereinigte und verdichtete verbrauchte Reduktionsgas.

Die Erfindung ist nachfolgend anhand der Zeichnung, in der jede der Figuren 1 und 2 jeweils eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dargestellt, näher erläutert, wobei sind jeweils gleiche Bauteile mit den gleichen Bezugszeichen versehen sind.

In Figur 1 sind vier in Serie hintereinandergeschaltete Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4, welche jeweils eine stationäre Wirbelschicht aufnehmen, dargestellt, wobei eisenoxidhaltiges Material, wie Feinerz, über eine Erzzuleitung 5 dem obersten Wirbelschichtreaktor 4, in dem eine Aufheizung auf Reduktionstemperatur und gegebenenfalls eine Vorreduktion stattfindet, zugeleitet und anschließend von Wirbelschichtreaktor 4 zu Wirbelschichtreaktor 3, 2 und 1 über Förderleitungen 6a bis 6c geführt wird. Das fertig reduzierte Material (Eisenschwamm) wird über eine Austragsleitung 7 und einen sogenannten "Riser" 8, worunter ein im wesentlichen senkrechtes, ausgemauertes Rohrstück verstanden wird, durch welches der Eisenschwamm mittels des Reduktionsgases pneumatisch nach oben gefördert wird, einem Vorratsbunker 9 und von dort einer Brikettiereinrichtung 10 zugeführt, in welcher der Eisenschwamm heißbrikettiert wird. Erforderlichenfalls wird das reduzierte Material während der Brikettierung vor einer Reoxidation durch ein nicht dargestelltes Inertgas-System geschützt oder einem darunter befindlichen Elektro-Lichtbogenofen zugeführt.

Das zur Förderung des Eisenschwamms durch den Riser 8 eingesetzte Reduktionsgas wird über eine Leitung 11 abgezogen und entspannt und sodann einer nicht dargestellten weiteren Verwendung, beispielsweise Heizzwecken, zugeführt. Der Einsatz eines Risers 8 hat den Vorteil, daß die Brikettiereinrichtung 10 neben der aus den Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 gebildeten Reduktionseinrichtung angeordnet werden kann, wodurch die Bauhöhe der Gesamtanlage niedriger gehalten werden kann. Eine weitere Möglichkeit (nicht dargestellt) zur Förderung des Eisenschwamms in den Vorratsbunker 9, ohne Einsatz eines

Risers 8, besteht darin, daß der unterste Wirbelschichtreaktor 1 so hoch angeordnet ist, daß der Eisenschwamm mittels Schwerkraft in den niveaumäßig darunterliegenden Vorratsbunker 9 fließen kann, wobei jedoch der Nachteil einer größeren Bauhöhe der Gesamtanlage in Kauf genommen werden muß.

Vor Einleitung des eisenoxidhaltigen Materials in den in Flußrichtung des Materials ersten Wirbelschichtreaktor 4 wird es einer nicht näher dargestellten Vorbereitungsbehandlung, wie einer Trocknung, unterzogen.

Reduktionsgas wird dem untersten Wirbelschichtreaktor 1 über eine Zuleitung 12 zugeführt, über Leitungen 13a bis 13c im Gegenstrom zum Fluß des zu reduzierenden Materials von Wirbelschichtreaktor 1 zu Wirbelschichtreaktor 2, 3 und 4 geführt und als verbrauchtes Reduktionsgas über eine Gasableitung 14 abgezogen. Das Reduktionsgas strömt beispielsweise mit einer Temperatur von etwa 800°C und einem Druck von etwa 8 bar absolut in den untersten Wirbelschichtreaktor 1 und verläßt den obersten Wirbelschichtreaktor 4 als verbrauchtes Reduktionsgas mit einer Temperatur von etwa 550°C und einem Druck von etwa 6 bar absolut.

Das verbrauchte Reduktionsgas wird in einem Kühler/Reiniger 15 gekühlt und gewaschen, wobei es von Staub und Wasserdampf befreit wird. Das gekühlte und gereinigte Gas, das gemäß den dargestellten Ausführungsformen im Kreislauf geführt wird, wird sodann über eine Leitung 16 einem Verdichter 17 zugeführt. Im Verdichter 17 wird das verbrauchte Reduktionsgas beispielsweise auf einen Druck von etwa 8 bar verdichtet. Anschließend an den Verdichter 17 ist eine Heizvorrichtung 18 vorgesehen, die dazu dient, das beim Reinigen durch den Kühler/Reiniger 15 stark abgekühlte verbrauchte Reduktionsgas wiederum auf eine Temperatur aufzuheizen, die es für eine CO-Shiftreaktion benötigt. Das so aufgeheizte verbrauchte Reduktionsgas wird dann über die Leitung 16a einem CO-Shiftreaktor 19 zugeführt, in dem das im verbrauchten Reduktionsgas vorhandene CO mittels Wasserdampf teilweise zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgewandelt wird. Wasserdampf wird im in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel über eine Zuleitung 20 in die Leitung 16a, mittels der das verbrauchte Reduktionsgas zum CO-Shiftreaktor 19 geführt wird, eingespeist. Der Wasserdampf kann aber auch beispielsweise direkt in den CO-Shiftreaktor 19 eingespeist werden. Im CO-Shiftreaktor 19 wird das im verbrauchten Reduktionsgas vorhandene CO mittels Wasserdampf zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgewandelt (teilweise).

Durch Vorsehen des CO-Shiftreaktors 19 wird einerseits vorteilhaft der CO<sub>2</sub>-Anteil des dem CO<sub>2</sub>-Reformer zugeführten Gases erhöht, was die Reformierreaktion begünstigt, und

andererseits der CO-Gehalt vermindert, wodurch "metal dusting", d.h. die Zerstörung metallischer Anlagenteile durch CO, weitgehend vermieden wird. Zusätzlich ergeben sich durch den CO-Shiftreaktor 19 mehr Möglichkeiten zur Einstellung der gewünschten Reduktionsgasqualität. Die für das Reformieren und die Direktreduktion benötigten Gasverhältnisse lassen sich je nach Bedarf einstellen, d.h. das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis kann variiert werden bzw. der CO-Gehalt entsprechend den Erfordernissen reduziert werden.

Der CO-Shiftreaktor 19 kann mittels einer Bypassleitung 21 umgangen werden, so daß eine weite Variationsmöglichkeit zur Einstellung der gewünschten Reduktionsgasqualität gegeben ist, indem beispielsweise eine Teilmenge des verbrauchten Reduktionsgases direkt dem CO<sub>2</sub>-Reformer 22 zugeführt wird, ohne durch den CO-Shiftreaktor 19 geleitet zu werden.

Im CO<sub>2</sub>-Reformer 22 wird das über die Leitung 16b zugeführte Gas eventuell vor einem Wärmen gemeinsam mit über eine Leitung 23 zugeführtem methanhaltigem Gas, im gezeigten Beispiel Erdgas, umgesetzt, wobei CO und H<sub>2</sub> gebildet werden.

Das reformierte Gas verläßt den CO<sub>2</sub>-Reformer beispielsweise mit einer Temperatur von etwa 930°C. Um als frisches Reduktionsgas eingesetzt werden zu können, muß das reformierte Gas noch auf die gewünschte Reduktionsgastemperatur gebracht werden. Im gezeigten Ausführungsbeispiel wird das über eine Leitung 12 aus dem CO<sub>2</sub>-Reformer 22 abgezogene reformierte Gas zum Teil über einen Kühler 24 und zum anderen Teil über eine den Kühler umgehende Leitung 12a mit einem Ventil 25 geführt, wobei eine Reduktionsgastemperatur von etwa 800°C eingestellt wird.

Der CO<sub>2</sub>-Reformer 22 wird durch Verbrennen von Erdgas, welches über eine Leitung 26 zugeführt wird, mit einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, welches Gas über eine Leitung 27 zugeführt wird, beheizt. Ein Teil des verbrauchten aufgeheizten Reduktionsgases kann über eine Leitung 28 abgezweigt und ebenfalls mit einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, zur Beheizung des CO<sub>2</sub>-Reformers 22 verbrannt werden. Die hierbei entstehenden Verbrennungsabgase werden über eine Leitung 29 aus dem CO<sub>2</sub>-Reformer 22 abgezogen.

Durch den hohen Druck im Reduktionsgaskreislauf, beispielsweise etwa 7 bis 8 bar absolut vor dem CO<sub>2</sub>-Reformer 22 und etwa 6 bis 7 bar vor dem Einleiten in den untersten Wirbelschichtreaktor 1, können sämtliche Einbauten (Leitungen, Wirbelschichtreaktoren) entsprechend klein dimensioniert werden. Weiters wird eine Kohlenstoffbildung und Ablagerung in allen Bauteilen weitgehend vermieden. Schließlich kann zur Förderung des

reduzierten Materials zur Brikettiereinrichtung 10 vorteilhaft ein Riser 8 eingesetzt werden, wie oben bereits näher erläutert.

Gemäß der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform wird das verbrauchte Reduktionsgas nach dem Erhitzen in der Aufheizeinrichtung 18 direkt dem CO<sub>2</sub>-Reformer 22 zugeführt, wodurch sich eine Vereinfachung der Anlage ergibt, jedoch nicht die Breite der Möglichkeiten gegeben ist, die Zusammensetzung des den CO<sub>2</sub>-Reformer verlassenden Reduktionsgases zu beeinflussen wie gemäß der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform.

Im nachstehenden Beispiel sind chemische Zusammensetzungen der Gase, Temperaturen und Drücke gemäß dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel näher erläutert (Druckangaben in bar absolut).

#### A) Erzfluß

Erzeintritt in den Wirbelschichtreaktor 4 über die Erzzuleitung 5:

Temperatur: ca. 50°C, Erzgewicht bezogen auf das Produkt ca. 1,44.

Zusammensetzung: Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit einem Reineisenanteil von ca. 67 % Korngröße bis max. 12,5 mm.

Erzaustritt aus dem Wirbelschichtreaktor 1 über die Austragsleitung 7:

Temperatur: ca. 800°C, reduziertes Erz

Zusammensetzung: Gesamt-Eisenanteil ca. 93 % (Fe), Metallisierung 92 %  
C = 1,5 - 2,5 %

Korngröße: bis max. 6,3 mm

Das reduzierte Erz wird über den Riser 8 zur Brikettierung 10 befördert.

#### B) Gasfluß

Gaseintritt in den Wirbelschichtreaktor 1 über die Leitung 13:

Druck: ca. 7 bar Überdruck

Temperatur: ca. 800°C

Reduktionsgaszusammensetzung:	CO:	21,7 %
	CO <sub>2</sub> :	3,2 %
	H <sub>2</sub> :	57,2 %
	H <sub>2</sub> O:	5,6 %
	CH <sub>4</sub> :	6,2 %
	N <sub>2</sub> :	6,1 %

Gasaustritt des verbrauchten Reduktionsgases aus dem Wirbelschichtreaktor 4 über die Gasableitung 14:

Druck: ca. 5 bar Überdruck

Temperatur: ca. 550°C

Gaszusammensetzung:	CO:	15,4 %
	CO <sub>2</sub> :	8,8 %
	H <sub>2</sub> :	46,5 %
	CH <sub>4</sub> :	4,4 %
	H <sub>2</sub> O:	18,3 %
	N <sub>2</sub> :	6,5 %

Staubgehalt im Gas: ca. 27 kg/t Produkt mit 9,5 g/m<sup>3</sup>n.

Abscheidung des Staubes durch Reduktionsgaswäscher 15 (auch als Kühler/Reiniger bezeichnet):

Verbrauchtes Reduktionsgas nach Wäscher 15:

Druck: ca. 4 bar Überdruck

Temperatur: ca. 40°C

Staubanteil: 27,3 g/t Produkt mit ca. 10 mg/ m<sup>3</sup>n.

Verbrauchtes Reduktionsgas nach dem Verdichter 16 (Kompressor):

Druckerhöhung auf ca. 8 bar Überdruck

Temperatur: ca. 100°C

Verbrauchtes Reduktionsgas nach der Aufheizeinrichtung 18:

Druck: ca. 7,8 bar Überdruck

Temperatur: ca. 350°C

Input in den CO-Shiftreaktor 19:

Druck: ca. 7,8 bar Überdruck

Temperatur: ca. 350°C

Gaszusammensetzung:	CO:	14,0 %
	CO <sub>2</sub> :	8,0 %
	H <sub>2</sub> :	42,4 %
	H <sub>2</sub> O:	26,6 %
	CH <sub>4</sub> :	4,0 %

N<sub>2</sub>: 5,2 %

Verbrauchtes Reduktionsgas nach dem CO-Shiftreaktor 19:

Druck: ca. 7,5 bar Überdruck

Temperatur: ca. 450°C

Eintritt des verbrauchten Reduktionsgases in den CO<sub>2</sub>-Reformer 22 (nach Zumischung von CH<sub>4</sub>):

Druck: ca. 7,5 bar Überdruck

Temperatur: ca. 450°C

Gaszusammensetzung:	CO	4,4 %
	CO <sub>2</sub> :	13,6 %
	H <sub>2</sub> :	43,9 %
	H <sub>2</sub> O:	14,9 %
	CH <sub>4</sub> :	17,5 %
	N <sub>2</sub> :	5,8 %

Reduktionsgasaustritt aus CO<sub>2</sub>-Reformer 22 über die Leitung 12:

Druck: ca. 7 bar Überdruck

Temperatur: ca. 930°C

Gaszusammensetzung:	CO	22,6 %
	CO <sub>2</sub> :	3,3 %
	H <sub>2</sub> :	59,5 %
	H <sub>2</sub> O:	6 %
	CH <sub>4</sub> :	2,4 %
	N <sub>2</sub> :	6,1 %

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Direktreduktion eisenoxidhaltigen Materials mittels eines CO- und H<sub>2</sub>-haltigen Reduktionsgases in mindestens einer Wirbelschicht-Reduktionszone, wobei aus der mindestens einen Wirbelschicht-Reduktionszone austretendes CO<sub>2</sub>-haltiges verbrauchtes Reduktionsgas rezirkuliert wird und frisches Reduktionsgas durch CO<sub>2</sub>-Reformieren des verbrauchten Reduktionsgases und eines methanhaltigen Gases, insbesondere Erdgas, hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die CO<sub>2</sub>-Reformierung und die Direktreduktion bei hohem Druck, vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 4 bar Überdruck (5 bar absolut), insbesondere bei einem Druck von etwa 7 bar Überdruck, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verbrauchte Reduktionsgas zumindest teilweise vor dem Reformieren einer CO-Shift-Reaktion unterzogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem verbrauchten Reduktionsgas vor und/oder bei der CO-Shift-Reaktion Dampf zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verbrauchte Reduktionsgas vor dem Reformieren verdichtet wird, vorzugsweise auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das verbrauchte Reduktionsgas vor der CO-Shift-Reaktion verdichtet wird, vorzugsweise auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das verbrauchte Reduktionsgas vor dem Reformieren und vor der gegebenenfalls vorgesehenen CO-Shift-Reaktion erhitzt wird.
7. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, mit mindestens einem eine Wirbelschicht-Reduktionszone aufnehmenden Wirbelschichtreaktor (1 bis 4), einer Zuleitung (12, 13) für ein CO- und H<sub>2</sub>-haltiges Reduktionsgas zum Wirbelschichtreaktor (1 bis 4) und einer Gasableitung (14, 16, 16a, 16b) für verbrauchtes Reduktionsgas, die vom Wirbelschichtreaktor (1 bis 4) zu einem CO<sub>2</sub>-Reformer (22) zur Herstellung des CO- und H<sub>2</sub>-haltigen Reduktionsgases aus einem methanhaltigen Gas,

insbesondere Erdgas, und dem verbrauchten Reduktionsgas führt, wobei der CO<sub>2</sub>-Reformer (22) mit dem Wirbelschichtreaktor (1 bis 4) über die Zuleitung (12, 13) leitungsmäßig verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verdichtungs Vorrichtung (17) zum Verdichten des dem Wirbelschichtreaktor (1 bis 4) zugeführten Gases auf einen hohen Druck, vorzugsweise auf einen Druck von mindestens 5 bar Überdruck, insbesondere auf einen Druck von etwa 8 bar Überdruck, leitungsmäßig vor dem CO<sub>2</sub>-Reformer (22) vorgesehen ist.

8. Anlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem CO<sub>2</sub>-Reformer (22) für verbrauchtes Reduktionsgas ein CO-Shiftreaktor (19) vorgesehen ist.

9. Anlage nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zuleitung (20) für Wasserdampf in den CO-Shiftreaktor (19) oder in die verbrauchtes Reduktionsgas führende und in den CO-Shiftreaktor (19) mündende Gasleitung (16a) mündet.

10. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtungs Vorrichtung (17) zum Verdichten des verbrauchten Reduktionsgases vor dem CO-Shiftreaktor (19) vorgesehen ist.

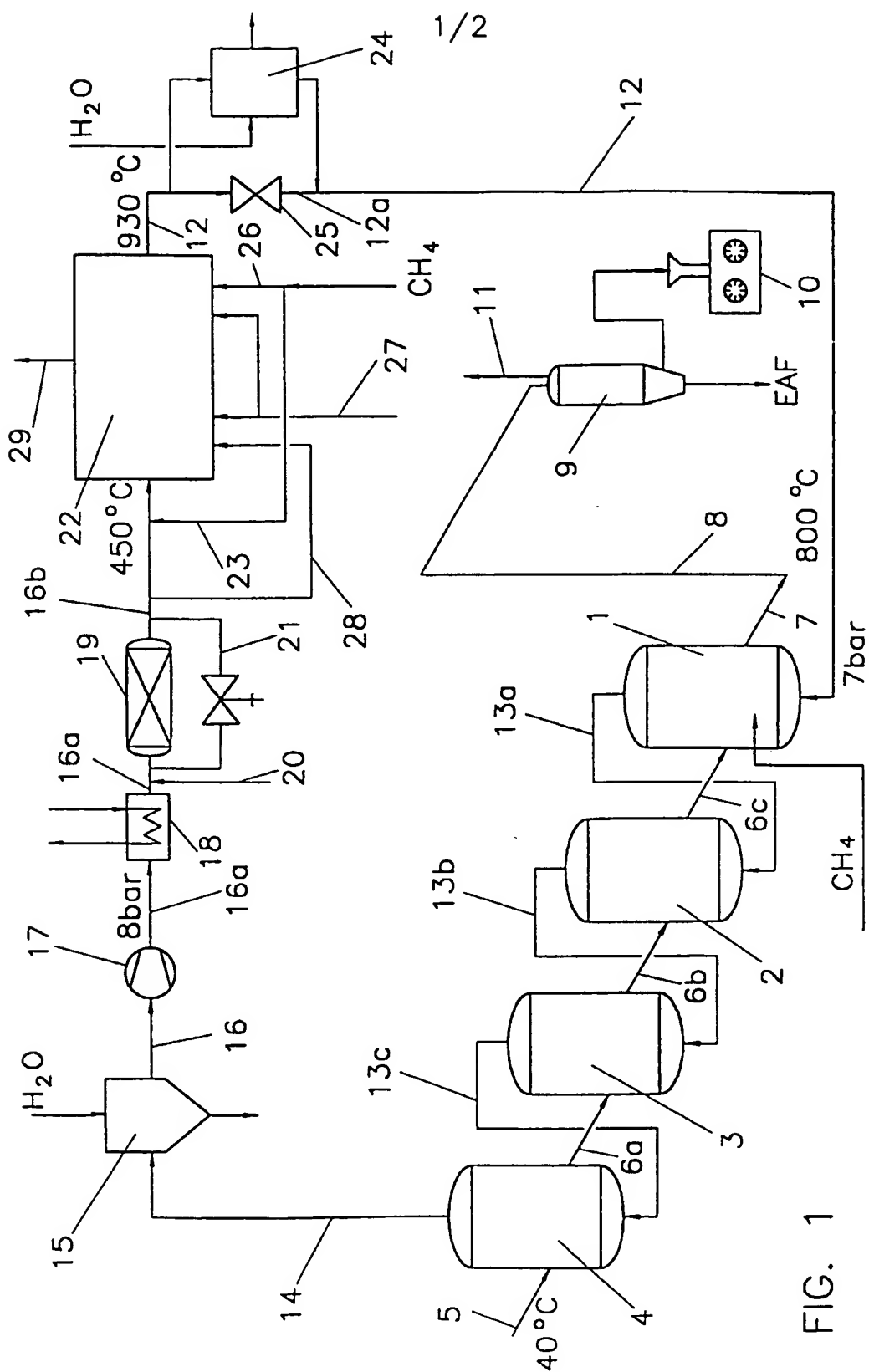
11. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens drei, bevorzugt vier, in Serie hintereinandergeschaltete Wirbelschichtreaktoren (1 bis 4) vorgesehen sind.

12. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der CO-Shiftreaktor (19) mittels einer Bypassleitung (21) für das verbrauchte Reduktionsgas umgehbar ist.

13. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine ein CH<sub>4</sub>-hältiges Gas, insbesondere Erdgas, zuführende Leitung (23) in die verbrauchtes Reduktionsgas dem CO<sub>2</sub>-Reformer (22) zuführende Gasleitung (16b) mündet.

14. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 13, gekennzeichnet durch eine Aufheizeinrichtung (19) für das gereinigte und verdichtete verbrauchte Reduktionsgas.





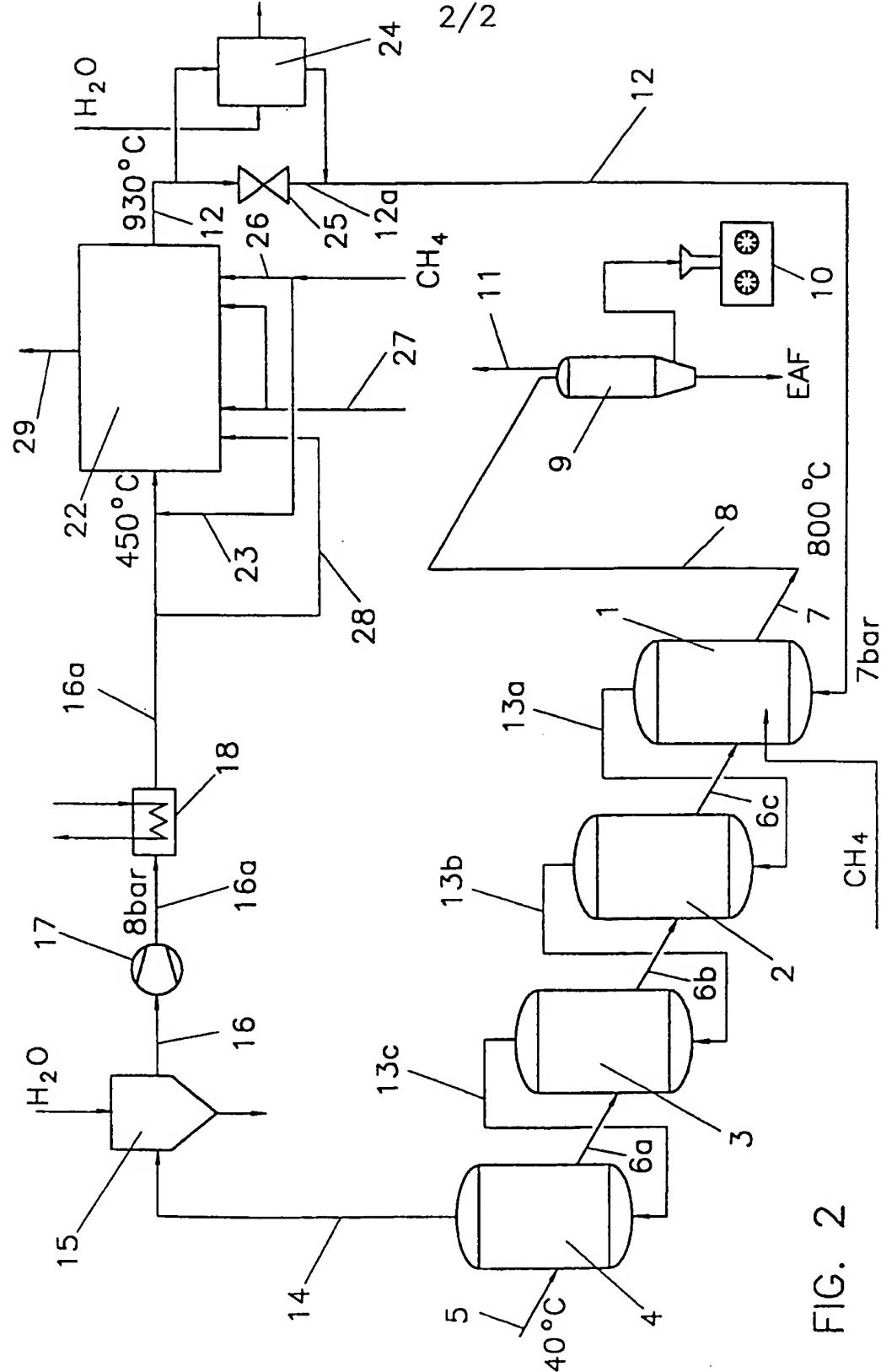


FIG. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09726

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C21B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 37 180 A (MIDREX DIRECT REDUCTION CORP.) 20 March 1997 (1997-03-20) cited in the application	1,7
A	column 7, line 27 - line 44; claims 1,11; figures 1,2	11
Y	US 4 325 731 A (PAUL BECKER) 20 April 1982 (1982-04-20) cited in the application	1,7
A	column 2, line 5 - line 30; claims 1-4; figure 1	2,4,8
A	GB 1 365 744 A (NIPPON K.K.) 4 September 1974 (1974-09-04) page 1, column 2, line 65 -page 2, column 1, line 5; claims 1,4	1,6,7,14
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 February 2001

Date of mailing of the international search report

23/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09726

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 305 312 A (NORMAN JACOB WEINSTEIN) 21 February 1967 (1967-02-21) column 2, line 1 - line 4 column 7, line 31 - line 32 column 9, line 34 - line 47; claims 1,2 ----	1-10
A	EP 0 916 739 A (TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION) 19 May 1999 (1999-05-19) column 9, line 32 - line 35 column 10, line 19 - line 30; figures 1-3 ----	1,7,11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 085 (C-015), 18 June 1980 (1980-06-18) & JP 55 050411 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 12 April 1980 (1980-04-12) abstract ----	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 034 (C-150), 10 February 1983 (1983-02-10) & JP 57 185914 A (KAWASAKI SEITETSU KK), 16 November 1982 (1982-11-16) abstract ----	1,7
A	US 4 265 868 A (JOHN F. KAMODY) 5 May 1981 (1981-05-05) column 6, line 31 - line 34 column 11, line 18 - column 12, line 2 ----	1
A	US 5 082 251 A (ROY H. WHIPP) 21 January 1992 (1992-01-21) cited in the application -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int lional Application No

PCT/EP 00/09726

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19637180 A	20-03-1997	US 5674308 A AT 160296 A AU 693715 B AU 6434696 A CA 2185248 A	07-10-1997 15-05-2000 02-07-1998 20-03-1997 14-03-1997
US 4325731 A	20-04-1982	DE 2911692 A AT 375669 B AT 78480 A BR 8001761 A CA 1146754 A ES 489768 D ES 8100337 A FR 2452515 A GB 2045277 A, B ZA 8000883 A	02-10-1980 27-08-1984 15-01-1984 18-11-1980 24-05-1983 01-11-1980 16-01-1981 24-10-1980 29-10-1980 25-02-1981
GB 1365744 A	04-09-1974	JP 52003359 B BE 785893 A DE 2232650 A FR 2147982 A IT 962828 B LU 65665 A	27-01-1977 03-11-1972 18-01-1973 11-03-1973 31-12-1973 30-10-1972
US 3305312 A	21-02-1967	NONE	
EP 916739 A	19-05-1999	US 6149859 A AU 6188398 A BR 9806616 A CN 1216322 A JP 3089233 B JP 11140521 A ZA 9803188 A	21-11-2000 20-05-1999 02-05-2000 12-05-1999 18-09-2000 25-05-1999 22-10-1998
JP 55050411 A	12-04-1980	NONE	
JP 57185914 A	16-11-1982	NONE	
US 4265868 A	05-05-1981	CA 1106178 A	04-08-1981
US 5082251 A	21-01-1992	US 5192486 A	09-03-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09726

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C21B13/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 C21B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 37 180 A (MIDREX DIRECT REDUCTION CORP.) 20. März 1997 (1997-03-20) in der Anmeldung erwähnt	1,7
A	Spalte 7, Zeile 27 - Zeile 44; Ansprüche 1,11; Abbildungen 1,2	11
Y	US 4 325 731 A (PAUL BECKER) 20. April 1982 (1982-04-20) in der Anmeldung erwähnt	1,7
A	Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 30; Ansprüche 1-4; Abbildung 1	2,4,8
A	GB 1 365 744 A (NIPPON K.K.) 4. September 1974 (1974-09-04) Seite 1, Spalte 2, Zeile 65 -Seite 2, Spalte 1, Zeile 5; Ansprüche 1,4	1,6,7,14
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Februar 2001		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 23/02/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Elsen, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .ionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09726

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 305 312 A (NORMAN JACOB WEINSTEIN) 21. Februar 1967 (1967-02-21) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 4 Spalte 7, Zeile 31 - Zeile 32 Spalte 9, Zeile 34 - Zeile 47; Ansprüche 1,2 ---	1-10
A	EP 0 916 739 A (TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION) 19. Mai 1999 (1999-05-19) Spalte 9, Zeile 32 - Zeile 35 Spalte 10, Zeile 19 - Zeile 30; Abbildungen 1-3 ---	1,7,11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 085 (C-015), 18. Juni 1980 (1980-06-18) & JP 55 050411 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 12. April 1980 (1980-04-12) Zusammenfassung ---	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 034 (C-150), 10. Februar 1983 (1983-02-10) & JP 57 185914 A (KAWASAKI SEITETSU KK), 16. November 1982 (1982-11-16) Zusammenfassung ---	1,7
A	US 4 265 868 A (JOHN F. KAMODY) 5. Mai 1981 (1981-05-05) Spalte 6, Zeile 31 - Zeile 34 Spalte 11, Zeile 18 -Spalte 12, Zeile 2 ---	1
A	US 5 082 251 A (ROY H. WHIPP) 21. Januar 1992 (1992-01-21) in der Anmeldung erwähnt -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09726

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19637180 A	20-03-1997	US 5674308 A	07-10-1997
		AT 160296 A	15-05-2000
		AU 693715 B	02-07-1998
		AU 6434696 A	20-03-1997
		CA 2185248 A	14-03-1997
US 4325731 A	20-04-1982	DE 2911692 A	02-10-1980
		AT 375669 B	27-08-1984
		AT 78480 A	15-01-1984
		BR 8001761 A	18-11-1980
		CA 1146754 A	24-05-1983
		ES 489768 D	01-11-1980
		ES 8100337 A	16-01-1981
		FR 2452515 A	24-10-1980
		GB 2045277 A, B	29-10-1980
		ZA 8000883 A	25-02-1981
GB 1365744 A	04-09-1974	JP 52003359 B	27-01-1977
		BE 785893 A	03-11-1972
		DE 2232650 A	18-01-1973
		FR 2147982 A	11-03-1973
		IT 962828 B	31-12-1973
		LU 65665 A	30-10-1972
US 3305312 A	21-02-1967	KEINE	
EP 916739 A	19-05-1999	US 6149859 A	21-11-2000
		AU 6188398 A	20-05-1999
		BR 9806616 A	02-05-2000
		CN 1216322 A	12-05-1999
		JP 3089233 B	18-09-2000
		JP 11140521 A	25-05-1999
		ZA 9803188 A	22-10-1998
JP 55050411 A	12-04-1980	KEINE	
JP 57185914 A	16-11-1982	KEINE	
US 4265868 A	05-05-1981	CA 1106178 A	04-08-1981
US 5082251 A	21-01-1992	US 5192486 A	09-03-1993